



TITLE:

酸及鹽基の觸媒作用並に理論(II)

AUTHOR(S):

松山, 秀雄

CITATION:

松山, 秀雄. 酸及鹽基の觸媒作用並に理論(II). 物理化學の進歩 1937, 11(4): 309-330

ISSUE DATE:

1937-08-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46105>

RIGHT:

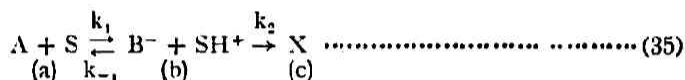
酸及鹽基の觸媒作用並に理論 (II)

松 山 秀 雄

〔VII〕 各種觸媒反應機構

(1) 陽子の移行による中間物質の生成⁽⁴¹⁾

既に〔IV〕(本誌 11, 142 (昭12))に於ても述べた如く、酸及び鹽基觸媒反應に於ては一般に少くとも一つの陽子が觸媒から被解質又はその逆方向に移行するものであると言ふ點に於て諸家の見解は一致してゐるのである。又一つの反應内に二つの陽子移行を含むと考へられる所謂陽子回歸的變化に於ても Pedersen⁽⁴²⁾によればこの反應速度は一般にその二つの過程の一つのみによつて決定せられる。従つて例へば酸觸媒反應に對する一般反應形式は次の如く表はされる。



茲に A は不解離の酸分子、B⁻ は對應鹽基、S は被解質、SH⁺ は中間物質、X は反應生成物である。

扱て次に問題となるのは、而らば(35)の反應形式の内何れの段階が速度決定反應であるかと言ふ事であるが、この問題に對しては多くの議論があつて、例へば Euler によれば (a) 及び (b) の系は常に平衡状態にあり、従つて反應速度は (b) が (c) に變る時の速度により決定されと言ふのである。之に反し Brönsted は (b) から (c) への變化は速いが、(a) から (b) の生成は遅くて全體の速度を決定するものであると假定してゐるのである。之を要するに中間物質の安定度に差異があつて、Euler 說に於ける如き比較的生命の永い Arrhenius の中間物質(又は平衡中間物質)と Brönsted 說に於ける如き比較的生命の短い Van't Hoff の中間物質(又は衝突錯合物)の二種が考へられるのである。然らばかゝる二種の中間物質の存在の可能性は酸及び鹽基觸媒反應を如何に分類するか、之に就て Pedersen⁽⁴³⁾の動力學的解析を次に述べる。

(35)に於て A の濃度は終始一定であるからこの系の反應速度は k_1, k_{-1}, k_2 の三つの一分子反應速度恒數に依て與へられる。次に、實際上殆ど常に正しい事であるが、S が B⁻ よりも遙かに弱い鹽基である、即ち $k_{-1} \gg k_1$ と假定しよう。而らば S の消失速度は次式で與へられる。

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S] = k [S] \dots\dots\dots (36)$$

即ち k なる恒數を有する一分子反應となる。之は更に次の場合に分けられる。

(1) $k_2 \gg k_{-1}$ の場合——従つて $k = k_1$ となり、Brönsted 說の如く反應速度は最初の段階により決定せられる。依つて夫々の酸は特性的な k の値を有する事になり、この場合に一般的酸及び鹽基觸媒作用が見られるであらう。

(2) $k_{-1} \gg k_2$ の場合——この時は $k = k_1 k_2 / k_{-1} = k_2 [SH^+][S]$ となり、Euler 說を支持する。然し若しこの際溶媒 L が陽子と LH⁺ なるイオンを造るものとせば $k = k_2 K_s [LH^+][L]$ となる(茲に K_s は $LH^+ + S \rightleftharpoons L + SH^+$ なる平衡の平衡恒數)。即ち反應速度は常に溶媒和せる水素イオン濃度に比例する。換言せばこの場合の反應速度は SH⁺ なる中間錯合物の濃度に比例し、従つて又溶液内の水素イオンの活動濃度に比例する。勿論一般的酸及び鹽基觸媒反應は

現れず、特殊な水素イオン觸媒作用 (specific hydrogen-ion catalysis) を示す。

全く同様な推論が鹽基觸媒作用にも適用されるから、若し一般的酸及び鹽基觸媒作用が見られたならば速度決定反應は明かに觸媒から被解質又はその逆の陽子の移行である事が結論される。従つて曩に [VI] に於て述べた一般的酸及び鹽基觸媒反應に於ける反應速度と平衡恒數の關係は $A+S \rightarrow X+A$ なる全反應の速度と平衡恒數の關係ではない事は明かで、(35) に於ける (a) と (b) の平衡系に關するものである〔後述 [IX] 参照〕。

従つて若し $S \rightarrow X$ なる全反應には全然類似しないが、(a) \rightarrow (b) の段階に非常に類似せる反應に對しても Brønsted の關係式と同様な定量的關係が適用されるならばこの Pedersen の反應機構に對する強力な支持を得る事になる。實際かゝる例は既に數多く見出されてゐるのである。例へば Hammett 及 Pflueger^{(49),(50)} はトリメチルアミンとカルボン酸のメチルエステルとの反應に於てかゝる合法性を見出してゐる。この場合移行するものは陽子でなく CH_3^+ である。そしてこの際平衡恒數としてはエステルを造つてゐるカルボン酸のそれを用ひてゐるのである。かゝる反應機構に對する第二の支持は、溶液系の二分子反應に對し衝突説即ち $k = Z \cdot e^{-E/RT}$ を適用し、衝突數及び活性化エネルギーより反應速度を理論的に計算せる値が實測値と一致する事で、例へばグルコースの酸による變旋光⁽⁵¹⁾ (後掲第七表参照) 及びニトロソ・トリ・アセトンアミンの鹽基による分解⁽⁵²⁾ に於て實證せられてゐるのである。

從來上述の二つの場合を區別する唯一の方法は H_3O^+ 以外の酸を含む溶液の觸媒能を決定する事で、水素イオンの活動濃度による以外の何等かの觸媒作用があるか否かを確める事であつた。最近 Gross⁽⁵³⁾, Butler⁽⁵⁴⁾ は $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ の混合水溶液に於て種々の反應を取扱ひ、D:H の同位元素の比率を變へた場合、反應速度の變化が種々の水素イオンの熱力學的活動濃度の變化に比例する場合は上述の(2)の場合で、之に反する如き反應は(1)の場合であると決定する第二の識別法を發表したのである。

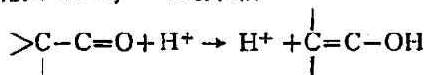
(2) 陽子の移行による分子變化の機構

以上述べた何れの場合にも同様に中間物質が生成され、之によつて反應が促進されるのであるが、然らば何故に元來非常に安定な物質が陽子の授受により急速な分子内變化、分解その他の化學變化を爲すのであるか。又如何なる種類の分子が特に酸により或は鹽基により觸媒作用を受けるのであるか。之等の問題は觸媒作用の本質的見地より最も重要且つ興味ある問題であるが、所謂酸及び鹽基觸媒反應に於ては酸及び鹽基と溶媒とは密接な關係があり、被解質分子は殆どすべてが有機化合物で分子構造の複雑な爲、今日尚ほ本質的な問題が充分解かれずゐる状態である。然し乍ら次章 [VIII] に述べる如く、觸媒、被解質の置換體、溶媒による影響 (特に重水の使用) 等により、或る場合には可成觸媒反應機構が明かにせられてゐるのである。之等の最もよく研究せられた代表的な觸媒反應に就て述べる事とする。

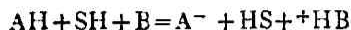
1) 陽子回歸的異性化

既に [IV] に於て陽子回歸と呼ばれる異性化に就てその意義を述べ、反應の數種を列挙したのであるが、一般的酸及び鹽基觸媒作用を示す大部分の反應はかゝる陽子回歸的異性化による反應である。即ちこの場合には二個の陽子が移行し、多くの場合分子内に於て二重結合の位置を變ずるのである。かゝる變化に際しては必ず僅か乍らも酸又は鹽基を必要とするのである。

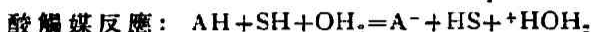
例へばケト・エノル變化は Lowry⁽⁵⁵⁾ によれば



の如く表はせる。即ち酸の H 原子が被解質分子の一端である $-\text{CO}$ 基に移行し、之と同時に他端の H 原子が鹽基によつて奪ひ去られるのである。之を一般的に記るせば

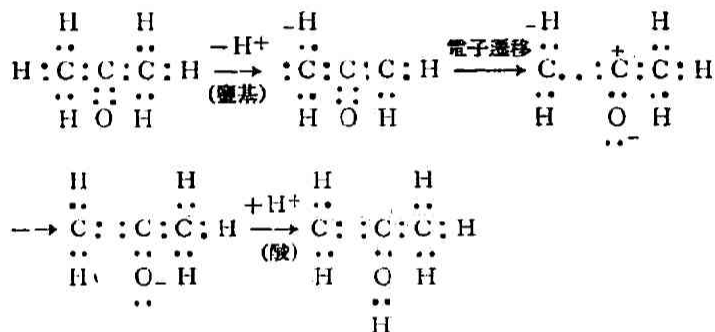


茲に SH 及び HS は被解質の互變異性を示す。若し溶媒が水である場合、水は酸又は鹽基の役割を演ずる故次の二つの場合が生ずる。

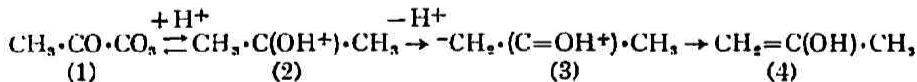


最初 Lowry は、例へば被解質分子の一端に酸よりの H^+ イオンが附着した結果、分子内の原子間に電子遷移を起し、ために原子價電子の變位従つて二重結合の移動を生じ最後にその分子の他端の H 原子は陽に帶電して鹽基により脱出するのであると考へ、之を“分子内電解”と名付けたのである。

例へばアセトンの鹽基觸媒によるケト・エノル變化の形式を示すと



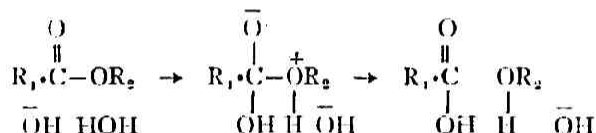
而も Lowry は上記の分子内變化は瞬間的に、陽子の授受は同時に起るもので従つてこの反應は被解質、酸、鹽基間の三分子反應であると考えたのである。之に對し Pedersen⁵⁶⁾ はこの觸媒反應の動力學的數値を引用して種々検討した結果、かゝる陽子の授受は時間的に分離せる操作で夫々二分子的に酸及び鹽基が被解質と反應するものと結論した。而して Pedersen が種々な形態の中間物質と夫々の解離恒數からケト・エノル變化の酸觸媒反應に對して、次に示す如き反應経路中 (2) \rightarrow (3) の變化が最も遅い變化であると考えた。即ち



次に Watson, Nathan 及 Laurie⁵⁷⁾ のケト・エノル變化の反應機構に関する見解を述べる。彼等はアセトンにハロゲンを置換すると之が酸性を呈しこの置換ハロゲン原子が増加すると共にこの酸性度が増大する事に着目したのである。扱てカルボニル基は陽子及び陰イオンの兩方と結合する能力のある事は多くの實驗で示されてゐる。Lowry によればカルボニル基のかゝる反應性並に紫外線吸収帶は共に“有極活性化”(polar activation)によるものであつて、この場合電子が炭素から酸素に容易に變位し、無極結合が半有極結合に移る。即ち $>\text{C}=\text{O} \rightarrow >\text{C}^+-\text{O}^-$ なる形式で示される。この見解は、カルボニル基の異常に大なる生成エネルギーはカルボニル基の正規及び半有極的構造間の量子力學的共鳴によるものであると言ふ。Pauling 及 Sherman の見解と良く一致するのである。従つて前に述べたアセトンのハロゲン置換體の酸性度は半有極性となれるカルボニル基の炭素原子に水から生ずる水酸基が入るものとして説明せられる。

(a) 及び (b) の兩方で起るとしたが Hücker⁶⁰⁾ はカルボン酸エステルは (b) にて又スルホン酸エステルは (a) に於てのみ鹼化が起ると言ふ見解を出したのである。かゝる反應機構の決定は同位元素の使用によつて容易に行はれるのであつて、Polanyi 及 Szabo⁶¹⁾ は 1% の重酸素 (O¹⁸) を含む水で醋酸アミルのアルカリによる加水分解を行つた處、生じたアミル・アルコールには全然重酸素を含まなかつたのである。従つて元のエステルの橋酸素は (b) の如くアルコールに移つた事が分るのである。

Newling 及 Hinshelwood⁶²⁾ によれば通常の反應速度式: $PZe^{-E/RT}$ を基に、酸又はアルカリの存在に於ける種々のエステルの水溶液に於ける加水分解速度は主として活性化エネルギーに支配され、確率因子 P は酸、鹽基共に大體等しい事が見出されてゐる。之をカルボン酸のエステル化並にアセトンと沃素の反應に於ける P 因子が觸媒を變へる事により非常に差異の生ずる事と比較してこの場合酸及びアルカリによる反應機構は本質的に類似した様式を有するであらう事が窺はれるのである。従つて何れの場合にも水分子が實際反應にたづさはる事が許されると思はれる。Lowry による、例へばアルカリ加水分解の形式は次の如くである。



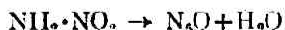
即ち水はアルコール側の酸素に陽子を與へ同時に水酸基イオンを放出する。之によつて分子内に電子遷移が起り直ちにアルコールと酸が生ずる。

次に考へるべき點はアルカリ及び酸加水分解の差異に就てである。Lowry の機構によれば酸加水分解の最初の反應過程は酸より生ずる陽子がアルコール側の酸素に附加する事である。かゝるオキソウム・イオンの生成に要する活性化エネルギーは恐らく極く小さいであらう。従つてこの過程は、アルカリ加水分解に於けるカルボニルの炭素に水酸基が附着する過程に反し速度決定の過程とは考へられない。次章の被解質の影響に於て述べる如く實際活性化の起る場所はカルボニル基の炭素に於てあると考へられる。夫故に酸加水分解の反應速度はアルカリ加水分解の場合の如くカルボニル基の炭素に水酸基が附加する事により決定される。而してアルカリ加水分解に於ては遊離の水酸基イオンは非常に豊富なるに反し酸加水分解に於ては之は水分子を破壊する事によつて得られるのである。この事實は酸加水分解に於ける活性化エネルギーが一般に何故にアルカリ加水分解に於けるより數千カロリー大きいかと言ふ理由を説明するものと思はれる。

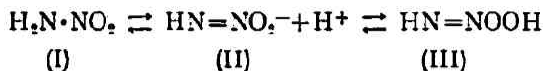
3) ニトロアミドの分解²³⁾

水溶液に於けるこの反應の研究により初て Brönsted 及 Pedersen が一般的鹽基觸媒作用を見出した事は既に [VI] に於て述べた處である。この反應は鹽基には非常に敏感であるが、酸は何等觸媒作用を有しないのである。かゝる被解質の觸媒の選擇性は勿論被解質の鹽基性及び酸性による事が大である。その他被解質の置換體の影響によつても影響されるのである。

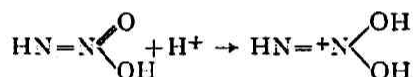
ニトロアミドは何等副反應を伴はず次の如く分解する。



しかし實際觸媒が直接作用するニトロアミドの形態は $\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2$ ではなく、之が水溶液に於て非常に僅かの酸性を呈する事より、水溶液に於ては次の如き平衡が存在する事が Brönsted⁶³⁾ により假定せられてゐる。即ち



この平衡の成立は分解よりも速かで殆んど瞬間的に起る事が電導度の測定より知られてゐる。而も酸型 (aci-form) として存在する (III) の形態は不解離のニトロアミドの極く少部分である。従つて實際鹽基の觸媒作用を受けるニトロアミドの形態は (II) 又は (III) で、之等の窒素原子の最後に残れる陽子が鹽基によつて奪はれるのである。之は $\text{RH}\cdot\text{NNO}_2$ の如き形態のニトロアミンが鹽基の存在に於て非常に安定なる事から推察せられる。又ニトロアミド・イオンが不解離のニトロアミドより20倍も速く分解すると言ふ。Brønsted⁶⁴⁾ の實驗も以上の推定を支持する。(II) と (III) の窒素原子に直接に結合せる陽子を比較すると、(II) の形態には負電荷があるからこの陽子は窒素原子に (III) の陽子より強く結合してゐると考へられる。(III) の濃度は (II) に比して非常に小であるが、上記の平衡が瞬間的に成立する事と上述の推論より (III) の $\text{HN}:\text{NOOH}$ が實際陽子受能質即ち鹽基と作用するものと考へる事は Hantzsch も同様に認めてゐるのである。以上は Pedersen のニトロアミドの鹽基による分解の説明であるが、最近 Marlies 及 La Mer⁶⁵⁾ は酸も又僅かではあるが一定の觸媒作用をなす事を見出したのである。この場合の反應機構は鹽基の場合と異なり、次の如く考へられてゐる。



かくて生じた物質は一つの窒素原子に二つの水酸基を有してゐる。斯くの如き物質は未だ知られて居ないから非常に不安定と思はれる。従つて之は直ちに NO_2 と H_3O^+ に分解する。

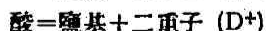
[VIII] 觸媒、被解質、溶媒の影響

以上に於て簡單乍ら代表的な觸媒反應の中の二三に就て概略的な觸媒反應機構を述べ來つたが既に述べた如く溶液系の觸媒反應は之に影響する因子が複雑且多岐に互る爲に以下に述べる如く種々の觀點より之を検討する必要がある事は論を俟たない。従つて觸媒、被解質の構造、溶媒の影響に就て酸及び鹽基觸媒反應を見直す事は以上述べた反應機構に對する重要な證左を與へ或は本質的な觸媒反應機構に對する何等かの示唆を與へるであらう。

(1) 重水内の酸及び鹽基觸媒反應^{49), 66)}

近時化學反應動力學の研究に同位元素が利用せられて一般反應機構の探究に劃期的な貢獻を爲した事は衆知の事實である。特に水素の同位元素即ち重水素 (deuterium) 並に重水を酸及び鹽基觸媒反應に用ひた結果は通常の水素及び水を用ひた場合に對し興味ある差異のある事を示したのである。即ち重水素を含む化合物を反應物質とした場合、今迄述べ來つた Brønsted 等の概念が再検討され、種々な觸媒反應の性質が再吟味されるのである。

普通の水素が重水素に依つて置き換えられる場合、重水素酸 (deutero-acid) 及び重水素鹽基 (deutero-base) は Brønsted の定義により次の如く表はせる。



單水素及び重水素化合物は質量及び零點エネルギーを異にする結果通常水から重水に移るにつれて平衡の移動が起り又陽子回歸と二重子回歸 (deuterotropy) の變化の速度は異なつて來る筈である。一般には陽子の移行速度は二重子の移行速度より大である事が豫想される。従つて一般的酸及び鹽基觸媒反應と特殊な水素イオン及び水酸基イオン觸媒反應の鑑別も可能になつて

來るであらう。

酸及び鹽基觸媒反應が通常水及び重水に於て動力學的に如何なる差異が生ずるかを第五表に

第 五 表

反 應 物 質	觸 媒	接觸恒数ノ比 ($k_{H_2O} : k_{D_2O}$)
グルコース	H_2O	3.8
„	H_3O^+	1.33
ニトロエタン	OH^-	6.0
ニトロアミド	H_2O	>1
蔗 糖	H_3O^+	0.5
醋酸ニチル	H_3O^+	0.67
„	OH^-	0.75

示す。之によれば最初の三つは H_2O に於ける方が D_2O に於けるより大であるが後の二者に就てはこの逆である。先づ最初に、單に水素原子の電離を含むと考へられるニトロエタンの中和に就て仔細に調べると、ニトロエタンの分子には二個の電離可能な水素原子のある事が分り、第六表に於ける(2), (3), (4)の連続反應の各單離反應速度を求める事が出来る。この表より陽子の除去速度は二重子のそれより遙かに大なる事又(1), (2)より OD^- が

OH^- より強い鹽基である事が分る。

第 六 表

反 應	反 應 速 度
(1) $CH_3CH_2NO_2 + OH^- \rightarrow CH_3CHNO_2^- + H_2O$	39
(2) $CH_3CH_2NO_2 + OD^- \rightarrow CH_3CHNO_2^- + HOD$	60
(3) $CH_3CHDNO_2 + OD^- \rightarrow CH_3CDNO_2^- + HOD$	36
(4) $CH_3CD_2NO_2 + OD^- \rightarrow CH_3CDNO_2^- + D_2O$	6

a) グルコースの變旋光

他の觸媒による場合より比較的判然とせる、水が觸媒となるグルコースの變旋光に就て述べる。この場合は第五表から知られる如く D_2O の含量が大になる

程反應速度の實測値は小になるのである。この實驗結果に對して夫々相反せる次の如き二様の説明が可能である。即ちその第一は、 $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$ なる平衡が存する事より D_2O の含量變化は溶媒の鹽基度を逐次變化し、之のみによつて實測速度恒數 (k') が變化すると言ふのである。即ち

$$k' = k_{H_2O}C_{H_2O} + k_{HDO}C_{HDO} + k_{D_2O}C_{D_2O} \dots\dots\dots (37)$$

茲に k_{H_2O} , k_{D_2O} は夫々 H_2O , D_2O の比接觸恒數 (specific catalytic constant) で接觸恒數 k_{H_2O} , k_{D_2O} とは $k_{H_2O} = k^\circ_{H_2O}/55$, $k_{D_2O} = k^\circ_{D_2O}/55$ なる關係にある。C によつて夫々の濃度を示す。この第一の説明は被解質に於て何等同位元素置換の行はれてゐない事を前提としてゐるが之とは全く別な第二の説明が可能である。即ちかかる速度減少は H_2O , HDO , D_2O の相對的量的關係によるものではなく、グルコース分子の變旋光に際して水素置換の起ると同一場所に重水素が入り、從つて被解質の酸性度が變化する爲反應速度が減少して來ると言ふ見解である。夫故に次式が成立する。

$$k' = k^\circ_{H_2O} - (k^\circ_{H_2O} - k^\circ_{D_2O})F_{DG} \dots\dots\dots (38)$$

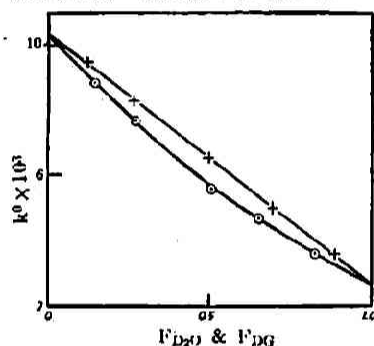
茲に $F_{DG} = (DG)/(DG) + (HG)$ で、DG, HG は夫々水素同位元素の置換によるグルコース分子を示す。

扨て第一の假説を確めるには (37) の k' 値及びその他の既知量から未知の k_{HDO} を各 D_2O 含量に就て求め之が一定値となるや否やを調べればよい。又 (38) の假説に對しては、 k , k' の實測値を用ひて F_{DG} を算出し、 $(DG)/(HG) = F_{DG}/(1 - F_{DG})$ と F_{D_2O} [之からは $(HDO)/(HOH)$ が求められる] から (39) に示す如き同位元素交換の平衡恒數が夫々求められる。

$$K = (DG)(HOH)/(HG)(HOD) \dots\dots\dots (39)$$

この兩方の吟味の結果は $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ の濃度の全領域に於て k_{HDO} も K も共に一定値を得る。従つて上述の二つの假説は一應共に妥當なる事が證せられた譯である。

然し乍ら次の二、三の理由より (38) に示された假説がより眞實と考へられる。即ち (37) によれば觸媒である水の鹽基度は夫々異なると言ふのであるが Brønsted の式 $k_B = G \cdot K_B$ に於て H_2O も D_2O も共に $K_B = 1/55$ ([VI](1) 参照) であるから $k_{\text{H}_2\text{O}}$ と $k_{\text{D}_2\text{O}}$ は等しい筈である。換言すれば共に等しい觸媒能を有する事になる。又若し $k_{\text{H}_2\text{O}}$, k_{HDO} が異なりとせば Pedersen の假定せる統計的因子 ([VI](2) 参照) $p=1$ が否定される結果となる。之に對し (39) 式より實驗的に求めた平衡恒數の平均値 $K=0.84$ はテトラメチルグルコースに對する同位元素交換平衡恒數の別個の測定より得られる $K=0.83$ と極めて良く一致するのであるがグルコースに對して同様に求められる $K=0.69$ (之はグルコース分子中の置換可能な水素5個に就ての幾何平均である) とは一致しないのである。

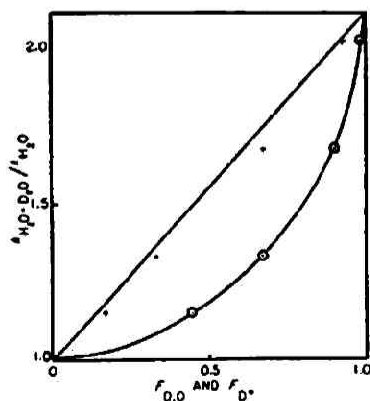


第四圖

小であるから従つて GD の増加と共に反應速度は減少する。

b) サツカロースの轉化

水素イオンの存在に於けるサツカロース即ち蔗糖の轉化は第五表からも分る如く D_2O 含量の増加と共に速度恒數の實測値はグルコースの變旋光の場合とは反對に漸次増大するのである。今 H_2O と D_2O の混合液と純水に於ける速度の比を $F_{\text{D}_2\text{O}}$ に對して圖示すると第五圖の下垂せる曲線が得られる。



第五圖

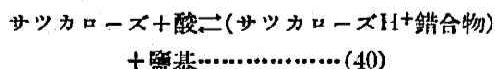
すると考へたのである。

今この反應の相對速度が D^+ 及び H^+ の相對濃度に比例するものと假定して上述の假説を

之を要するにグルコースの變旋光に於て實際に起る水素の移動は唯一つで、アルデヒド基の水素が之にあづかるものと考へられる。扱てこの $K=0.84$ を用ひ逆に F_{DG} を算出し之を實測値 k' に對し圖示すると F_{DG} の代りに $F_{\text{D}_2\text{O}}$ を用ひた場合よりもより満足すべき直線的關係が得られる(第四圖参照)。更に重水に於ける測定によればこの變旋光は嚴密に一分子反應であるからグルコースと水の間の交換操作は非常に速く、従つて之に續く反應即ち GD なるグルコースと酸又は鹽基の反應が決定反應となると考へられる。二重子の移行速度は陽子のそれより

關係するものでなく、同位元素的に何等か差異のある別な物質が存在して之が動力學的に重要な役割を演じてゐるのであらうと考へる事は、前のグルコースの場合と同様に必要な事であるが、然し $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ の全範圍に亘る兩者の相反する動力學的舉動の見地より、反應機構にも自ら本質的差異のある事は豫想せらるゝ處である。

Wynne-Jones は D_2O に於ける、より大なる速度を説明する爲には次の型式の平衡が存在する事が必要とした。



而してこのサツカロース・イオンの解離が速度を決定

定量的に吟味する事が出来る。換言せば D^+ イオン濃度に對し相對速度を圖示せるものは直線的關係を與へるか何うかを調べる可きである。實際、交換反應： $H_2O + 2D^+ = D_2O + 2H^+$ の平衡恒數 $K = 15.7$ (電動力より) から得られる F_{D^+} 即ち $D^+/(D^+ + H^+)$ を $k_{H_2O-D_2O}/k_{H_2O}$ に對し圖示せば第五圖の如き殆ど直線に近い結果が得られる。又グルコースの變旋光の説明に用ひたと同様の方法を用ひ混合溶媒 H_2O-D_2O に於ける夫々の動力學的測定値より反應 $H^+ + HDO = D^+ + H_2O$ の平衡恒數を算出すると $K = 0.11, 0.12, 0.10, 0.14$ なる値が得られる。之に對し電動力法にてこの平衡恒數を求めた結果は 0.14 である。従つて以上の如く平衡恒數の一定値を得る事及び二つの別々に測定せる平衡恒數の一致は相對速度が F_{D_2O} よりも F_{D^+} に比例するものなる事を證してゐるのである。之を要するに (40) の平衡が D_2O の増加と共に右に移動して中間錯合物の濃度が増大する結果となる。換言せば加水分解される分子 S と二重子との中間錯合物 $S-D^+$ が陽子を含む $S-H^+$ より容易に作られるのである。然るに反應速度は臨界活性化錯合物 (critical activated complex) の濃度に比例するから、従つて D_3O^+ による觸媒作用の方が H_3O^+ による場合より更に大となるのであらう。

c) エステルの鹼化

水素イオンの存在に於けるエステルの加水分解速度は Schwarz によれば重水内では通常水より 50% 丈大である。又アルカリの存在では 33% の増加である。之よりこの變化は陽子回歸ではないかと一應考へられるが、若し然りとせば = トロエタンの中和に於ける如き陽子移行變化が決定反應とならなければならない。従つて一般的酸及び鹽基觸媒反應が成立する筈であるが實際は之は見出されてゐない。又グルコースの場合の如く同位元素の交換が瞬間的に起るものとすれば速度の減少を來たすべきであるが之は事實と反する。従つてこの場合の反應機構も b) の如き臨界活性錯合物を考慮すべきであらう。

d) = トロアミドの分解

先づグルコースの變旋光に於てなしたと同様の二様の吟味をして見よう。第一の假説即ち H_2O-D_2O 混合溶媒に於て被解質としては陽子 = トロアミドのみが存在し、溶媒の鹽基度が速度を決定すると言ふ機構に於て、前と同様の方法で HDO の比接觸恒數を算出すると、 k_{HDO} は D_2O の増加と共に大となり一定値を與へない。即ち實測値 k' を k_{D_2O} に對して圖示し得るゝものは直線とならない。従つてこの説は承認し難い。第二は、= トロアミドが弱い一鹽基酸なる性質に基き、 $H_2NNO_2 + D_2O = HDNNO_2 + HDO$ なる平衡が存在し、従つて反應速度は二種の = トロアミドの濃度で決定され、媒質は決定反應に直接には何等の影響を與へぬものとする説である。因つて前同様動力學的數値を用ひ上記の平衡恒數を算出すると殆ど一定の値を與へ、又逆にその平均値 $K = 3.27$ を用ひ算出せる速度恒數値は實測値と満足すべき一致を見る。従つてこの説が妥當なるものと考へられる。尙ほ = トロアミドの二つの陽子の同位元素交換の可能性は、この際得らるゝ交換平衡恒數が一定値を與へぬ事から否定される。因つて一つの陽子のみが交換可能なる事は動力學的にも重要な證據を與へるものと考へられる。従つて以上の結果は、實際 = トロアミドは酸型で存在しその窒素原子に結合せる陽子が決定反應に含まれるものとする Pedersen の考へとよく一致するのである。

(2) 溶媒の影響

現在迄の大部分の酸及び鹽基觸反應に關する研究は實際的意義の爲に主として水を溶媒としてなされたのであるが、水中に溶解せる物質は之を圍繞する水分子の大なる解離能及び双極子

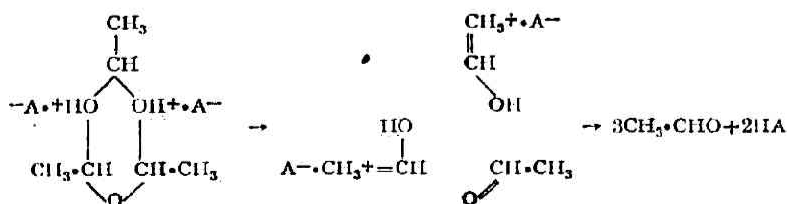
的性質を有する爲、電離、又之によつて生ずる靜電氣的内部イオン力並に溶媒和の複雑な影響を受けるのである。従つてこの場合には反應速度及び反應経路に影響する多くの因子が現はれるのである。水に併行してアルコール、エーテル等も用ひられたがこの場合も同様に以上の影響があり動力學的解析が困難になる。

溶媒の影響は一般の溶液反應に於ても既に可成複雑であるが、溶液系の觸媒反應に於ては更に複雑性を増すのである。例へば水溶液に於ては水より直接に生ずる H^+ , OH^- イオン、酸或は鹽基としての水分子、又觸媒と水との陽子移行的相互作用により生ずる新らしい觸媒物質等が夫々反應系に介入して来るのである。又假令觸媒が一定なる如き反應に於ても溶媒が異なればその觸媒能は變化して来るのである。例へば純アルコール溶液に於ける酸觸媒によるエステル化反應に於て少量の水の添加は反應速度を減少する。之は新たに生じた HOH_2^+ なる錯イオンの觸媒能が (アルコール $\cdot H$) $^+$ イオンの觸媒能より小であるによると考へられる。

斯くの如く水やアルコールの如き溶媒では動力學的解析を徹底的に行ふ事が出来ないから従つて非解離溶媒 (non-dissociating solvent) 例へばベンゼン等に於けるこの方面の研究は誠に必要であると言はねばならない。既に [II] に於ても述べた如く之によつて例へば遊離の H^+ イオンがなくとも不解離の酸分子自身が觸媒作用をなす事が見出されたのである。従つて非水溶媒に於ても水溶液に於けると同様の Brönsted の關係式 ($k_A = G_1 K_A^*$) が一般に成立する事が知られてゐるのである ([VI] 参照)。

Bell 及共同者⁶⁷⁾ の實驗結果によれば、N-ブロム・アセト・アニリドの轉位に於て種々の炭化水素溶媒、例へばベンゼン、クロロベンゼン、硝酸エチル等を用ひたところ反應速度には大した影響はなかつたが、酸觸媒によるパラアルデヒドの解重合に於て種々な型式の溶媒、例へばベンゼン、ニトロベンゼン、アニソール、醋酸アミル等を用ひた處、アニソール、醋酸アミルの場合は速度が他より小である⁶⁸⁾。之はこれ等溶媒の鹽基性酸素原子と酸の結合によるものと考へられる。又 Weissberger⁶⁹⁾ 一派はエーテル、カルボニル基を有する溶媒を用ひた場合酸による觸媒反應の速度が減少する事を見て居り、Hantzsch¹⁰⁾ は酸素原子を含む溶媒は一般に酸の反應性を減少するものなる事を確めてゐる。以上の如き酸と溶媒の相互作用以外に溶媒は尚ほ酸分子の會合度にも影響するものと考へられる。

最近 Bell 及 Burnett⁷⁰⁾ は上記パラアルデヒドの酸による解重合を氣相に於て行つた結果、溶媒が無くとも酸の中性分子による一般的酸觸媒反應が定性的に成立する事を見、且つ液相及び氣相に於ける同一觸媒反應の比較より溶媒の影響及び反應機構に就ての興味ある報告を出したのである。一般にパラアルデヒドは橋酸素を三つ有する事よりこの場合酸分子に關し一次、二次、三次反應の複合せる反應機構が與へられるのである。然し乍ら溶媒の鹽基性が無くなる程(即ちアニソール、ベンゼン、氣相の順)又觸媒としての酸が強くなる程この反應の次數は漸次1に近付いて行くのである。例へば酸分子に關し二次反應であるアニソール溶媒に於ける反應機構は、一般的酸觸媒作用の見地より次の如き形式の陽子回歸と考へられる。



即ち觸媒の存在せざる場合にも高温に於てこの變化は起るのであるから、陽子の酸素原子への移行は炭素と酸素の結合を弱め、従つて低温に於てもかかる變化を可能ならしめるものと思はれる。

この機構によれば溶媒の鹽基性が減する程橋酸素原子への陽子移行が溶媒によつて妨げられないから、氣相に於ては一分子の酸で充分この解重合を行ひ得られるのであらう。又、陽子回歸に於ては陽子の除去に溶媒分子の如き陽子受能質即ち鹽基の存在を敢へて必要としないのである。之を要するに一般にベンゼンの如き酸性も鹽基性も有して居ない溶媒又は氣相に於ては、Lowry の陽子回歸に對する通常の反應形式は、之を以上の如く單に酸分子のみで陽子授能質と陽子受能質を兼ね得られると言ふ様に改める必要が生ずるのである。

(3) 被解質に於ける置換體の影響

a) 酸觸媒による陽子回歸の場合^{57) 80)}

既に [V] に於て述べた如く陽子回歸的異性化に二つの型式がある。例へば其の一つの三組連結型 $H-X-Y=Z \rightleftharpoons X=Y-Z-H$ に於ける水素原子の移動の容易さは X, Y なる原子が夫々 O, N, C なる原子であるに従ひ減少する。而も被解質分子内の置換體は非常にこの H 原子の運動に影響を與へ、殊に電氣的陰性 (electronegative) 又は電子牽引性 (electron-attracting) の置換體の導入によつて陽子移行の傾向が減少する。

非常に類似せる化合物で而も温度、溶媒、觸媒濃度が同一なる場合曩に [VII] (2) 1) に於て述べた第二因子即ちケトンの活性化状態よりエノル型に轉移する確率は等しいと考へられる。従つてかかる場合の置換基による速度變化は觸媒とケトンの反應の活性化エネルギーの變化のみによるであらう。例へばアセトフェノンの p -置換體 $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot X$ に於て X がハロゲンの如き電子牽引性の場合、 X の導入により生じた電場の爲め陽子のカルボニル基への接近は困難となり従つて活性化エネルギーが増大する。従つて置換基の陰性度が増す程反應速度は小となる。

同様にアセトンのハロゲン置換體に於ても導入ハロゲン原子の増加はケトンの酸性度を増加し、従つて觸媒として酸は、逐次效力を減するに反し鹽基が漸次有效となつて来る。

以上の場合第一因子即ち活性化エネルギーのみを考慮する場合であつたが第一因子と共に第二因子をも考慮すべき場合がある。例へばモノフェニルアセトンと S -チフェニルアセトンの陽子回歸速度の大なる差異は、フェニル基の弱陰性による活性化エネルギーの減少とフェニル基置換にて生ずるエノル型の安定度の増加との差異によつて説明せられる。

b) 酸又は鹽基によるエステルの加水分解の場合

酸或は鹽基による加水分解速度はそのエステルのアルコール成分並に酸成分の酸性又は鹽基性に影響せられ殊に鹽基觸媒による場合の變化が大である。即ちアルコールの鹽基度が高まれば酸加水分解の速度は大となり、アルコールの酸性が増せば鹽基による加水分解の方が速く進行する。然るに酸成分の變化は酸觸媒反應に於て速度に殆ど變化が無いが鹽基觸媒反應の場合には酸成分の強さの増加と共に明かに速度の増加を來たす。

以上は Skrabal^{71), 72)} の廣汎な實驗に基く結論であるが Newling 及 Hinshelwood⁸²⁾ によれば酸加水分解に於てはアルコール成分の性質の變化は反應速度に殆ど影響が無い事を見て居る。又彼等によればエステルに對する電子牽引性の置換基の影響は、カルボニルの炭素原子の正電荷が増加する事により水酸基イオンの接近が容易となり従つて活性化エネルギーが減少する事

であると論じてゐる。

Moelwyn-Hughes⁷²⁾によればエステルが酸により加水分解される場合の特性として被解質分子に CH_2 なる基の存在する事が必要の様で、而もこの基が實際化學變化を起こす場所に接近してゐる程酸による觸媒作用は漸次著しくなるものと考へられる。

c) エーテルの分解の場合^{73), 74)}

エーテルの加水分解によつては唯酸のみが生成され、之は例外無く酸のみによつて加水分解される。Skrakal 一派の實驗によれば酸加水分解の速度は生成するアルコールが鹽基性である程大である。之に對し酸の性質を有するアルコール(例へばフェノール)のエーテルの如きは之と逆になる。従つてこの加水分解速度は被解質成分の酸及び鹽基強度と密接なる關係がある事が分る。尙ほ酸無水物が酸よりもアルカリによつて、より速かに加水分解される事實も之より充分理解されるのである。

(4) 觸媒の種類による影響

先づ觸媒の存在せざる非觸媒反應と觸媒反應の差異に就て述べる。この比較を行ふには夫々の活性化エネルギーを先づ求める事が必要がある。實際この比較を嚴密に行ふには反應全體を部分反應に分解して各段階の活性化エネルギーを夫々比較すべきであるが、之は普通爲し難いのであるから第一近似として全反應の溫度係數から求めたものに就ての比較をする。かくして反應の最重要な部分過程に對する活性化エネルギーの差が與へられるであらう。例へば中間錯合物の生成が速度決定反應なる如き觸媒反應の場合には觸媒作用の活性化エネルギーが正確に求められる筈である。

次に水溶液に於けるグルコースの變旋光に就ての比較を第七表に示す。茲に E_0 は實測の活

第 七 表

觸 媒	接觸恒數(18°)	E_0	E_c
H_3O^+	$1.27 \cdot 10^{-2}$	19301	20860
ピ リ ジ ン	$7.37 \cdot 10^{-3}$	18000	17980
醋酸鹽イオン	$2.6 \cdot 10^{-3}$	19000	19570
水	$4.68 \cdot 10^{-4}$	22000	22120

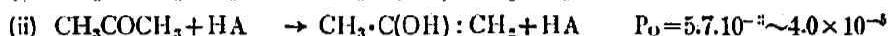
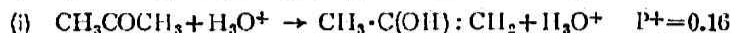
性化エネルギー、 E_c は Arrhenius の式 $k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$ より計算の活性化エネルギーで、両者は良く一致してゐる。この表よりも見らるゝ如く觸媒反應の本質的的特性は反應の活性化エネルギーを低下する事に存する。即ち陽子回歸に於ける陽子の授受は強力な觸媒によ

つてより容易に行はれる事が分る。

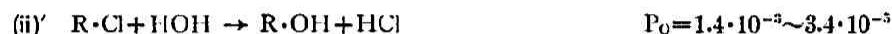
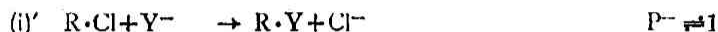
水溶液に於ける酸觸媒反應の活性化エネルギーは普通15000—22000cal. である。この最低値でも既に水の電離熱(13670cal.)を超過してゐるのであるからこの場合水が電離して OH^- イオンを生ずる可能性がある。従つて非觸媒反應に於ては之以上の活性化エネルギーを必要とするのであるから水分子は充分電離してゐると考へられる。以上の推測を既に述べたエステルの反應機構の場合に當嵌めるならば觸媒の役割が如何なるものであるかはほぼ見當がつくであらう⁷²⁾。

既に以前より多數の反應に於て OH^- イオンが H^+ イオンよりも有効な觸媒である事が知られてゐる。即ち鹽基觸媒反應の活性化エネルギーのより小なる事實は既に述べた觸媒反應機構からも或る程度豫想された處である。實際多數の反應に就て測定せる夫々の活性化エネルギー E_H , E_{OH} はすべて $E_{OH} < E_H$ を示し而も興味ある事にはこれ等の何れの反應に於ても $(E_H - E_{OH})$ が殆ど一定した値 5900 cal. を與へるのである。然し之に對する説明は現在不可能とされてゐる⁷⁵⁾。

次に觸媒のイオン電荷の差異に就て述べる。例へばカルボン酸のアルコールによるエステル化に於て水素イオン又は不解離の酸分子が夫々觸媒となる場合、速度式 $PZe^{-E/RT}$ に於ける P 因子は前者の場合が遙かに大である。又アセトンの沃素添加に於てもイオン電荷を有するものと然らざるものとの間に同様の差異が見られるのである。即ち



之を次の如き一般の二種の反應と比較して見るとこの兩者の間に大體平行關係がある様に思はれる。



即ち之によつて (i), (i)' 及び (ii), (ii)' の反應機構の類似が豫想される。従つて普通分子内的に變化の起ると考へられてゐる接觸的一分子反應 (i) も (ii) の酸觸媒反應と同様、觸媒分子の水素原子(又は陽子)が實際反應物質に取られ新しい陽子が殆ど同時に反應物質から放出されるものと考へられる。⁷²⁾

更に Pedersen⁷³⁾ は Brönsted の關係式 (23) 及び (24) 式に於て x 及び y が觸媒の電荷によつて變らざるものと假定して、觸媒の電荷の G に對する影響を理論的に求めてゐる。例へば同一強度の鹽基では、 y が充分大なる場合は鹽基の陽電荷の増加と共に觸媒能は大となり、(第二表参照) 又 y の増大と共にこの影響は増す。 y が充分小なる場合は之と反對となる。又酸觸媒の時も之と類似した法則が成立するのである。

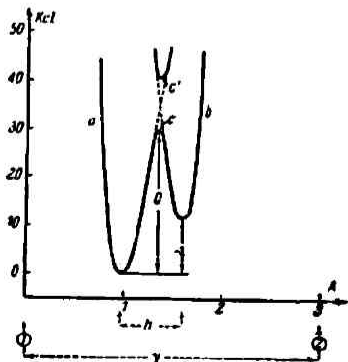
[IX] 陽子移行の理論

(1) 堀内及 Polanyi の理論⁷⁶⁾

Ogg 及 Polanyi によるイオン反應の一般理論⁷⁷⁾ [吉田, 本誌; 9 (紹) 126 (昭和十年)] は既に種々のイオン反應に應用せられ、その結果之等反應の特性としてそれ等の類似反應には“實熱量の増加と共に活性化エネルギーが減少する”事が認められた。堀内及 Polanyi はこの Ogg 及 Polanyi の理論を用ひ 1) 酸の電離 2) 陽子回歸變化 3) エステル加水分解に於ける水素イオン觸媒作用等に就き理論的説明を與へてゐるからその大要を述べて見ようと思ふ。

a) 酸の電離並に陽子回歸

一般に酸の電離は $\text{AH} + \text{B} = \text{A}^- + \text{HB}^+$ なる陽子移行反應で示される。今 AH なる酸に對



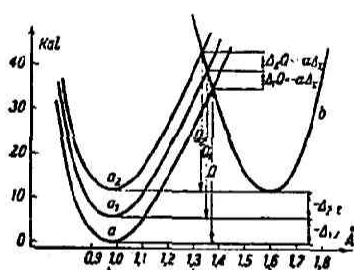
第 六 圖

して ROH を、 B なる鹽基として OH_2 を用ふれば陽子は ROH の酸素原子から OH_2 の酸素原子に移行する事になる。之等二中心酸素原子の距離を r とし、Morse の函數に適當な數値を入れてポテンシャルエネルギー曲線を描けば第六圖が得られる。圖に於て a 曲線は始原状態即ち均極結合状態 $-\text{OH}$ に於ける H 原子のエネルギーを、曲線 b は終止状態即ち $^+\text{HOH}_2$ なる錯物の配位結合状態に於ける H 原子のエネルギーを示す。従つて電離に際し陽子の移行距離は、始原状態の休止位置と終止状態の休止位置の距離 h である。エネルギー分離により生じた曲線 c は陽子移行に際するエネルギー障壁の山頂を示す。

茲に Q は活性化エネルギー, x は反應の實熱量即ち酸の電離熱 (η) である. 従つて眞の活性化熱は $Q-x$ で與へられる. この場合 a, b 兩曲線に對して溶媒の影響は顧慮してないが現在の説明には何等差支がない.

然し乍ら, かる場合の兩酸素原子の距離として液體に於ける結晶學的研究及び干渉の實驗より得られる $r=2.5\text{\AA}$ を用ひると $h=0.1\text{\AA}$ となり, 陽子は殆ど移動せずに移行し電離は非常に速かとなるのである. 第六圖の $r=3.0\text{\AA}$ は陽子が炭素原子から酸素原子に移行する如き場合の兩中心間の距離で, 實際上測定可能な陽子移行に對してはかる r の値が適當してゐると考へられる. 従つて h は 0.6\AA で與へられる.

扱て第六圖を基礎に溶媒 B を一定にし酸 ROH の R 基を順次變化させた場合活性化エ



第七圖

ルギーが電離熱 ($\eta_1 = -x$) と如何に關係するかを見よう (第七圖). 第七圖の a, a_1, a_2 なる曲線は夫々 Morse の函數に含まれる結合エネルギー D_{OH} の變化に對應する曲線である. 尚ほ x の値の僅かの變化に對しては曲線の形は全體を支配する下の部分に於て實際上變らないとする. 即ち h は一定で Q と x が對應して變化する. 従つて夫々の對應する變化に對して次の如き比例關係が得られるであらう (但し第一圖の縮退曲線 c, c' は考慮してゐない). 即ち

$$\Delta Q = -a \Delta x \dots \dots \dots (41)$$

茲に比例恒數 a は1より小で, 明かに兩曲線の傾斜に關係する.

溶媒即ち鹽基を變化させ, 従つて x が變る場合も上と同様の比例關係がある. この場合の a は第七圖の如く a, b 兩曲線の傾斜が等しい場合は何れも $a=0.5$ であるが, 曲線の傾斜を異にする場合は一方の a に對し他方は $1-a$ の値をとる. 尚ほ酸を變へた場合は $\Delta \eta_1 = -\Delta x$ であつたが鹽基を變へた場合は $\Delta \eta_2 = \Delta x$ である.

扱て $AH+B=A^{-}+HB$ なる電離に於て酸及び鹽基の電離恒數を夫々 K_1, K_2 とせば次の關係が存する. (以下の C は恒數を示す)

$$\log K_1 = -\frac{\eta_1}{RT} + C_1'$$

$$\log K_2 = -\frac{\eta_2}{RT} + C_2'$$

従つて

$$\log K_1 = \frac{x}{RT} + C_1$$

$$\log K_2 = -\frac{x}{RT} + C_2$$

(41) 式を用ひると

$$\frac{Q}{RT} = -a \log K_1 + C_3 \dots \dots \dots (42)$$

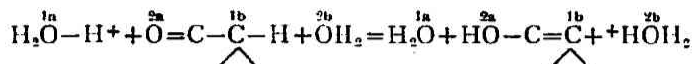
$$\frac{Q}{RT} = a \log K_2 + C_4 \dots \dots \dots (42)'$$

然るに速度恒數 k と活性化エネルギー Q の間には

$$\log k = -\frac{Q}{RT} + C_5 \dots \dots \dots (43)$$

なる関係があるから(42), (43)より酸觸媒に対する Brønsted の関係式 $\log k = a \log K_1 + C$ が得られる。全く同様に鹽基即ち溶媒を變へる場合もかゝる関係を導く事が出来る。

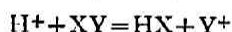
陽子同歸變化に對してもこの電離の場合と全く同様な取扱ひが可能である。電離の場合は二つの中心を考へたがこの場合には四つの中心がある。例へば



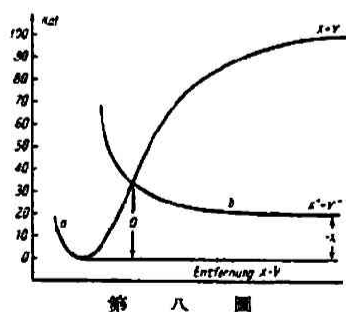
即ち 1a, 1b の二中心から夫々陽子が放出され 2a, 2b の二中心に之が附着する。この變化の間に若しこの四中心が空間的に固定されてゐると假定すると陽子の移行を唯一つの坐標で書く事が出来る。即ち兩陽子の同時的移行を考へるのである。この現象は從つて第六圖により説明せられる。即ち第一の陽子が h_1 丈移行し第二の陽子が h_2 丈移行するとせば、第六圖に於ける横坐標の變化は λh (但し $\lambda < 1$) である。之は第一の陽子が λh_1 , 第二の陽子が λh_2 丈移行する事に相當する。從つて h 丈の横坐標の變化は兩陽子が始原状態から終止状態に移つた事を示す。從つて曲線 a 及び b は兩陽子の同時的移行の函数としての系の全エネルギーを示す。斯くの如き解釋によつて酸、鹽基並びに被解質を夫々別々に變化せる場合前と同様にして夫々 Brønsted の関係式が求められるのであるが稍重複の氣味があるから之は割愛する。

b) エステルの加水分解に於ける水素イオン觸媒作用

水素イオンの存在せざる場合のエステルの加水分解の最初の過程は $XY = X^+ + Y^-$ なる形式の單なる電離と考へられるから Ogg 及 Polanyi⁷⁷⁾ により第八圖が得られる。茲に曲線 a は始原状態に於けるエネルギーを $X-Y$ の距離の函数として表はしたもので、曲線 b は初期に作られる二個のイオン X^+ と Y^- の距離の函数として表はせるエネルギー曲線、 x は電離熱、 Q は活性化熱である。之に對し酸による加水分解は



なる意味に於ける“正イオン反應”として、Ogg 及 Polanyi⁷⁷⁾ による“負イオン反應” $Z^- + \text{XY} = \text{ZX} + \text{Y}^-$ の場合と同様に説明せられるのである。第九圖に於ける曲線 a' 及び b' は反應



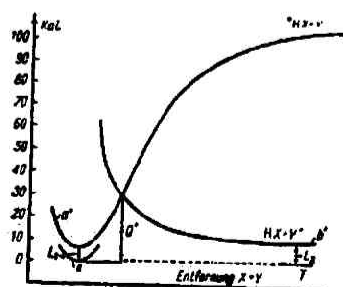
第八圖

系を現はし、曲線 b' と水平漸近線 f の垂直距離は遷移状態より生じた HX がその正規状態に達する時遊離するエネルギー (L_2) である。曲線 e の極小點と f の垂直距離は反應の實熱量で、始原状態のエネルギー水平面と曲線交叉點との垂直距離 Q' は活性化熱を示す。

この圖をカルボン酸エステルの加水分解に應用すると

系の代表點がポテンシャルエネルギーの峠を超える際描くポテンシャル曲線を一定の H-X の距離に於て切断せる圖で而もこの圖に於ける活性化熱は丁度この反應の最低活性化熱を與へてゐるのである。又曲線の断片 e 及び f は夫々始原状態及び終止状態に於けるエネルギーを示す。從つて曲線 e と a' の極小點の垂直距離は XY 分子に對する“臨界距離”(Kritische Abstand)

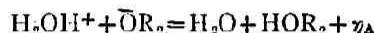
まで H^+ イオンを持ち来る爲に必要な仕事(L_1)



第九圖

の圖の $H-X$ として $H-OR_2$, Y^+ としては $[R_1-C=O]^+$ である。

扱て H^+ イオンの觸媒作用の原因は第八圖と第九圖の比較より理解せられるのである。先づ曲線 a, a' の比較であるがこの兩曲線の形は殆ど變化が無いと考へられる。之等二曲線の極小點のエネルギー差 L_1 は, H_2O 及びエステルと橋酸素に對する夫々の陽子附着エネルギー S_1 及び S_2 の差で與へられる。この S_1, S_2 は夫々水及び(液態)エステルに於ける溶媒和熱に殆ど等しい。而して $S_1 > S_2$ と考へられるから $L_1 = S_1 - S_2 > 0$ である。次に曲線 b, b' の比較に際して考へるゝ事は夫々の反應の性質上曲線 b' が b より幾分峻嶮になると考へられるが今は之を度外視し兩曲線の形が變らないものとしておく。扱て次に曲線 f の漸近線のエネルギーの高さを決定せんとするのであるが、この觸媒反應の實熱量は前の單なる電離の實熱量よりは小さいのである。この差異は次の過程



の反應熱、從つて水溶液に於けるアルコールの電離熱に等しい。次に L_2 の大きさであるが、之は H 原子が曲線 a, b により定められた臨界距離 $H...O$ から HO の正規距離に移る時遊離するエネルギーである。從つてこの移行距離は酸素と陽子の配位結合及び均極結合に於ける距離の差である。この距離より L_2 が求められる。

以上求められた L_1, L_2, η_A を用ふる時次式により活性化熱 Q' が Q から計算せられる、

$$Q' = Q + \alpha L_1 - (1 - \alpha)(\eta_A - L_2)$$

第九圖に示されてゐる如き場合は $Q' = Q - 4Kcal$ で、之によつて例へば一規定度の H^+ イオンにより反應を約1000倍促進する事が出来る事になる。從つて例へば曲線 a', b' の傾斜の等しい場合即ち $\alpha = 0.5$ に對しては水素イオン觸媒作用は $L_1 + L_2 < \eta_A$ なる場合にのみ成立するのである。換言すれば斯くの如き條件を滿足する化合物のみが H^+ により加水分解される事が可能である。この結論は今迄の経験とも矛盾しないのである。要之、酸によるエステル加水分解はエステルの電離に對する H^+ の觸媒作用として理解せられるのである。

(2) Bell の理論⁷⁸⁾

堀内及 Polanyi に續いて殆ど同時に Bell は、前者が陽子の移行を交換力 (exchange force) のみにより説明したに對し後者はクーロム力のみで前者と同様に Brönsted の關係式に理論的根據を與へたのである。然し乍ら實際の陽子移行に於てはこの兩方の力を共に考慮する必要があると考へられる。

(i) Brönsted 關係式の古典力學的説明 同一の被解質に對する一列の類似觸媒の陽子移行反應に通常の反應速度式

$$k_c = PZ e^{-E/RT} \dots\dots\dots (44)$$

を適用すると P, Z は先づ一定と考へられるからこれの微分式は

$$kT d \log k_c = -dE$$

となり、反應速度 k_c の變化は活性化エネルギーの變化のみに支配される事になる。之に Brönsted の關係式 $k_c = G_1 K_A^x$ を用ひると次式が得られる。

$$kT x d \log K_A = -dE \dots\dots\dots (45)$$

茲に微分記號は觸媒の性質の小變化を示す。今簡單の爲に觸媒として、一列のカルボン酸 $R \cdot COOH$ を考へると、水に於けるこの酸の便宜上の解離恒數 K_A はその定義により

$$K_A = \frac{(R \cdot COO^-)(H_3O^+)}{(R \cdot COOH)} = \frac{(H_3O^+)}{(H^+)} \cdot \frac{(R \cdot COO^-)(H^+)}{(R \cdot COOH)} = A \cdot K_0$$

で與へられる。茲に A は温度で變るが酸によつては變らない恒數である。

扱て K_A が測定される温度に於て水と同じ透電恒數を有し而も絶對零度までこの値の變らない様な假想的媒質 M に於ては次式が得られる。

$$kT \log K_0 = -Q_0 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \{C_P(R \cdot COO^-) - C_P(R \cdot COOH) + C_P(H^+)\} dT \\ + i(R \cdot COO^-) - i(R \cdot COOH) + i(H^+)$$

茲に Q_0 は M なる媒質に於ける $R \cdot COO^-$ と H^+ の絶對零度での結合エネルギー、 $C_P(R \cdot COO^-)$ 等は部分分子比熱、 $i(R \cdot COO^-)$ 等は化學恒數である。この式に於て $C_P(H^+)$, $i(H^+)$, $\{C_P(R \cdot COO^-) - C_P(R \cdot COOH)\}$, $i(R \cdot COO^-) - i(R \cdot COOH)$ は R の性質に無關係と考へられるから、從つて觸媒の性質の小變化に對しては

$$kT d \log K_A = kT d \log K_0 = -dQ_0$$

故に (45) より

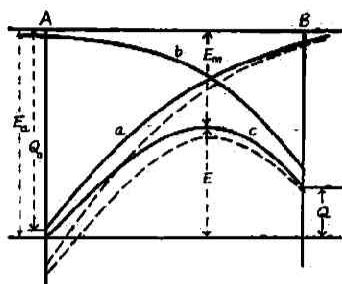
$$dE = x dQ_0 \dots\dots\dots (46)$$

即ち Brönsted の關係式が成立する爲には斯くの如き關係が成立すべきである。之に對し堀内及 Polanyi は活性化熱と反應熱の間に平行關係のある事より Brönsted の關係式を導いたのである。

(46) 式の正否を論ずる爲には先づこの場合の活性熱の性質を知る必要がある。今觸媒分子 $R \cdot COOH$ が被解質分子 S に近づく場合陽子は $R \cdot COO^-$ と S の二つの引力を受け、臨界状態 (critical state) ではこの二つの引力が等しいであらう。かゝる臨界状態に達せしめる活性化エネルギーとしては次の二つの場合が考られる。即ち a) 二分子の相對的運動エネルギーにより衝突の際に二分子を一層近付ける。b) 衝突の際の陽子移行が陽子の振動エネルギーにより容易となる。

先づ a) の場合に就て考へよう。即ち陽子の振動エネルギーが勵起されないものと考へる。扱て二分子の接近が一元的な運動であるとする、陽子移行は二分子がある一定距離 a に接近した場合に可能である。かゝる臨界距離に於て丁度活性化エネルギーが二分子の斥力に等しいであらう。今同一の被解質に對し一列の類似酸を考へると陽子の結合エネルギー Q_0 が増加せば(即ち酸が弱くなる程) a は減少し從つて活性化エネルギーが増加するであらう。即ち小なる範囲内で a は Q_0 と直線的關係にあると考へられ又活性化エネルギー E も a と直線的關係にあると考へられるであらう。從つて (46) の如き關係が導かれる。而してこの場合 x は $x = F_a (da/dQ_0)$ で茲に F_a は臨界距離 a に於ける觸媒と被解質間の斥力である。

次に b) の場合であるが、この際陽子移行が接近の速度によつて影響されないものと考へる。この状態を表はすには一定の接近距離を考へ、之が少し變ればカルボキシル基と被解質相互の斥力及び之等と陽子との斥力が急に無限大となるとするのである。斯くの如き場合の陽子のポテンシャルエネルギー曲線は第十圖で與へられる。水平線により接近距離を示し、 A 及び B によつて $R \cdot COOH, S \rightarrow R \cdot COO^-, HS^+$ なる變化の最初及び最後の状態に於ける陽子の平衡の位置を示す。 AB の距離は斥力が R の性質に無關係と考へると如何なる酸に對しても同一である。 AB 線の高さは $R \cdot COO^-$ と S の兩方から無限の距離にある陽子に對應する任意にとれ



第十圖

る零エネルギーを示す。曲線 a は S が無い場合の、 $R \cdot COO^-$ から種々な距離に於ける陽子のポテンシャルエネルギー、曲線 b は $R \cdot COO^-$ が無い場合の、S から種々な距離に於ける陽子のエネルギーを示す。従つて觸媒と被解質の接觸に際する AB 間の諸點に於ける陽子の實際のポテンシャルエネルギーは曲線 a 及び b の和即ち曲線 c で與へられる。即ち a, b 二曲線に於て考慮されてゐるものは共にクーロム力で交換力では無いから斯かる總和が求められるのである。斯くて陽子の全エネルギー

$$E = E_m - E_A \dots\dots\dots (47)$$

で與へられる。茲に E_A は A 點に於ける陽子のポテンシャルエネルギーである。

扱て觸媒を少し變へて Q_0 に僅かな變化 dQ_0 の増加が起ると圖の點線で示される様に曲線 a 従つて c が僅かに移動する。一列の類似觸媒に對しては曲線 a の道程は Q_0 と直線的關係にあるであらう。従つて(47)より

$$dE = dE_m - dE_A = dE_m + dQ_0 = dQ_0 \left(1 + \frac{dE_m}{dQ_0} \right)$$

故に若し $x = 1 + dE_m/dQ_0$ ならば(46)式と一致する。茲に dE_m/dQ_0 は負で1より小なる事は圖より明かで従つて $x < 1$ である。

以上 a), b) を夫々單獨に取扱つたが實際の活性化エネルギーには接近の運動エネルギーも陽子の振動エネルギーも共に含まれるであらう。かゝる一般的な場合に對しても(45)の關係が同様に得られるであらう。唯茲に問題となるのは果して x が一定であるか何うかと言ふ事であるが x を與へる上の二式は之が成立には何等かの制限を必要とするであらう事が推察される。

扱て今迄の理論的説明は、又明かに一定の觸媒の存在に於ける類似被解質の反應の場合にも充分適用出来ると思はれる。従つてかゝる場合にも全く同様な Brönsted 式が理論的に成立するであらう。之と同一の結論は既に堀内及 Polanyi によつても得られてゐるのである。然し乍ら被解質の酸又は鹽基の強度は測定し難い程小さい爲この結論を充分吟味する丈の實驗的數値は現在尙ほ甚だとぼしいのである ([VIII] 被解質の影響の項参照)。

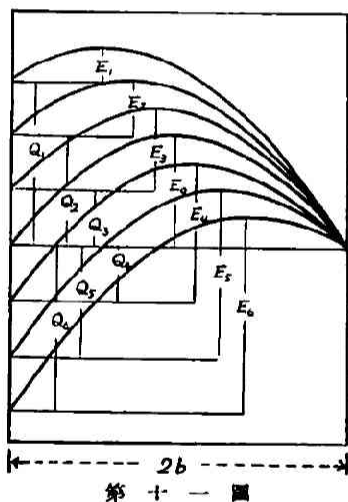
(ii) 量子力學的考察 以上の理論的説明に於ては(44)式に於ける k_e の變化は唯 E のみの變化によると假定したのである。即ち P, Z は變化しないとしたが速度恒數の溫度係數に關する多數の實驗よりこの假定は必ずしも正しいとは言へない。即ち實驗結果によれば k_e は E のみによる場合、 P のみによる場合、又 E と P の兩方に影響される種々の場合があるのである。従つて Bell 並びに堀内及 Polanyi の理論的説明は未だ完全とは言へない。Hinshelwood⁷⁹⁾ によれば P が變化する場合には觸媒は特種なエネルギー遷移の役割を演じてゐると考へ Evans, Morgan 及 Watson^{80), 81)} は陽子回歸變化に於ける二つの連續的反應過程の速度は夫々 E 及び P により決定せられるものとしてゐるのである。今日尙ほこの方面の實驗値が不足の爲之に對する充分な結論を得られないが Brönsted 式の説明を爲すに際し E と同様 P の變化をも説明に取入れる事が必要であらうと考へられる。かく E 以外に P をも考慮せねばならぬとする結果は、或る場合には陽子の運動に Arrhenius の速度式 $Be^{-E/RT}$ (E をポテンシャル障壁と考へ

る) 即ち古典力學を適用した誤謬によるのではないかと言ふ事が考へられる。既に Bell¹¹⁾ は水素原子や陽子の運動を含む反應に於ては量子力學的考慮の必要なる事を示したのである [北川, 本誌; 9 (抄) 126 (昭和十年)]. 因て次にかゝる陽子移行反應を量子力學的に取扱える場合と古典力學的に考へた場合と幾許の差異があるかに就て述べようと思ふ。

扱て同一被解質に對する一列の類似酸の反應に於て活性化エネルギーは全く陽子の振動エネルギーとして存在する (i) の b) の場合に就て考へる。又以下行ふ吟味の便宜上活性化エネルギーが Q の直線的函數と考へて置く。[茲に言ふ活性化エネルギー (E) はポテンシャルエネルギーの極大の眞の高さを示し, 普通實驗結果に (44) 式を適用して得られる量を “見掛けの活性化エネルギー” (apparent activation energy) (E') と名付けよう.] 即ち

$$E = E_0 + xQ \dots\dots\dots (48)$$

で, 茲に E_0 は $Q=0$ の場合の活性化エネルギーである。(以下の計算に於てはこの x 値として 0.5 を用ひる.) ポテンシャルエネルギー曲線は數學的取扱ひの便宜上すべて双曲線と假定する。従つてこの形は Q , E , $2b$ (陽子の平衡位置間の距離) によつて完全に定められる。第十一圖には一列の類似觸媒に對應する双曲線の一群を示す。



扱て Bell の前研究に従ひこの場合陽子のポテンシャル障壁の通過に所謂トンネル効果を考慮すれば, 全衝突數に對し陽子移行の起る割合 q は次式で與へられる。

$$q = \frac{1}{kT} \int_0^\infty G(W) e^{-W/kT} dW \dots\dots\dots (49)$$

茲に $G(W)$ はポテンシャル障壁に對する, W なるエネルギーを有する陽子の透過率である。之に對し古典力學の場合, エネルギー障壁を E とすると

$$q = \frac{1}{kT} \int_E^\infty e^{-W/kT} dW = e^{-E/kT} \dots\dots\dots (50)$$

又上述の見掛けの活性化エネルギー E' は量子力學による q と次の關係にある。

$$E' = -k \frac{d \log q}{d(1/T)} \dots\dots\dots (51)$$

Bell は既に對稱双曲線のポテンシャル障壁に對し $G(W)$, q , E' を得てゐるが, 第十一圖の如き非對稱の場合にも之等を求める事が出来る。その結果は次の如き諸式が得られる。

a) $Q > 0$ (吸熱的移行) の場合

$$q = \frac{e^{-Q/kT}}{\delta - \gamma} (\delta e^{-\gamma} - \gamma e^{-\delta})$$

$$\frac{E' - Q}{E - Q} = \frac{\delta}{\delta - \gamma} \cdot \frac{\delta e^{-\gamma} (\delta - \gamma - 1) + e^{-\delta}}{\delta e^{-\gamma} - \gamma e^{-\delta}}$$

b) $Q < 0$ (發熱的移行) の場合

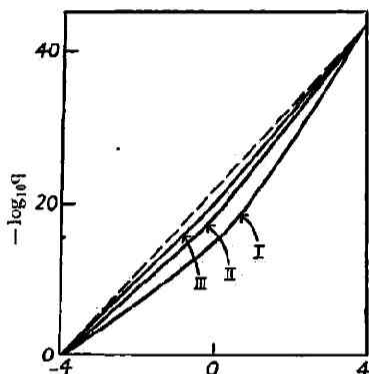
$$q = \frac{1}{\beta - \alpha} (\beta e^{-\alpha} - \alpha e^{-\beta})$$

$$\frac{E'}{E} = \frac{\beta}{\beta - \alpha} \cdot \frac{(\beta - \alpha - 1) e^{-\alpha} + e^{-\beta}}{\beta e^{-\alpha} - \alpha e^{-\beta}}$$

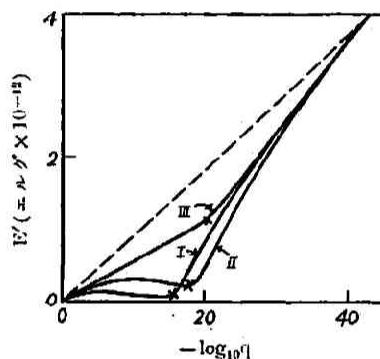
茲に $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は次の意味の代用記號である。

$$\alpha = \frac{E}{kT}, \quad \beta = \frac{4\pi^2 b \gamma \sqrt{2m} E^{3/2}}{h(E + \sqrt{E(E-Q)}), \quad \gamma = \frac{E-Q}{kT}, \quad \delta = \frac{4\pi^2 b \gamma \sqrt{2m} \sqrt{E(E-Q)}}{h(E + \sqrt{E(E-Q)})}$$

以上の如き諸式に次の如き數値を夫々用ふる時は q と Q 及び q と E' の關係を夫々計算する事が出来る。即ち $m = 1.66 \times 10^{-24}$, $T = 298$ と置き, $2b$ として I) 0.8 \AA , II) 1.0 \AA , III) 1.2 \AA の夫々に就き, E としては $E = E_0 + \frac{1}{2}Q$ に於て $E_0 = 2 \times 10^{-12}$ エルグ及び $2E_0$ から $-2E_0$ の範圍の Q 値を代入せる値を用ひ上の諸式及び近似式等により計算を行ふと第十二圖及び第十三圖に示す如き結果が得られる。



第十二圖



第十三圖

Q に對し $-\log_{10} q$ を圖示せる第十二圖は Brönsted 關係式にて通常行ふ $\log_{10} k_c$ に對し $-\log_{10} K_A$ を圖示せるものに相當し, 點線は古典力學的の場合を示す。此の圖より, Brönsted 式からの偏倚は小範圍の速度變化に於ては見られない程小さく, 従つて實驗的に求められる x 値は (48) の値と殆ど違はない事が分る。

第十三圖に於ける曲線は E' と $-\log_{10} q$ の關係を示し, 點線は古典力學的の場合である。×印は $Q=0$ の點を示す。之から $-d \log_{10} q / dE'$ の値が古典力學的理論による $1/kT$ より可成懸け離れる事が分る。

これ等の結果から少くも次の如き定性的結論が得られる。

a) 陽子移行に於て量子力學的效果が, 相當問題になる場合でも尙ほ近似的に (46) 式から Brönsted の關係式が求められるが, 見掛けの活性化エネルギーと反應速度の間に最早簡單な關係を見出す事が出来ない。

b) 陽子移行が吸熱的に起る場合は之は $e^{-E/kT}$ よりも寧ろ $e^{-Q/kT}$ の因子による溫度影響を受け, $-dE'/d \log_{10} q$ は kT より大である。

c) 陽子移行が發熱的に起る場合は見掛けの活性化エネルギーは反應速度の變化に對して僅かしか變らない。即ち $-dE'/d \log_{10} q$ は kT より小である。

扨て實測による反應速度を次の二つの型式

$$v = P' Z e^{-E'/kT}$$

(古典力學的)

$$= P Z q$$

(量子力學的)

で示せるならば $P'/P = q e^{E'/kT}$ なる等式が得られる。然るにこの等式の右邊は第十三圖より分

る如く常に1より小で而も非常に小なる値となるであらう。従つて普通の方法で若し小さいPの値が得られたならば或る場合には之は反應に非古典的舉動を含むと考へられるのであつて、かゝる場合には1より可成小なる確率因子Pを與へるであらうと思はれる。

〔X〕 結 語

以上數章に互つて最近の酸及び鹽基觸媒反應に關する代表的研究に就て略述して來た積である。或る部分に於ては更に詳述する必要のあつた處もあらうと思はれるが紙面の關係上爲し得なかつた事は遺憾である。しかし乍ら以上の簡単な紹介によつて現在酸及び鹽基觸媒作用が何の程度に解明されて居り、今後如何なる方向に研究が進められるかに就ての大體の知識が得られた事と思ふ。

先づ酸及び鹽基とは如何なる物質なりやに就ての新らしき見解より説き起し、かゝる概念の基に反應速度と平衡恒數の間にある定量的關係のある事を見出し、之が理論的にも充分首肯せられる事に就て述べ來つたのである。又酸及び鹽基觸媒反應の一般的通則として被解質と酸又は鹽基觸媒とより先づ中間物質が生成せられる反應過程が必ず存在し、その中間物質の時間的生命的の長短により或る場合には水素イオンの特殊な觸媒作用が現はれ、他の場合には一般的酸及び鹽基觸媒作用が見出されるのである。又上記夫々の觸媒作用に屬するものは如何なる種類の觸媒反應であるかに就て、又觸媒作用を受けた被解質の化學變化の原則的様式に就ても可成の知識が得られた。尚ほ被解質及び反應の觸媒選擇性と反應速度の觸媒的差異は、被解質の分子構造と被解質自らの酸及び鹽基強度の差、並びに觸媒自身の性質の差異に主なる原因を有する事に就て多分の暗示が與へられたのである。又かゝる研究に於て特に重水素の使用が重要視しざるべきである事も知り得た。

之を要するに、觸媒作用に於ける觸媒の本質的役割は酸より被解質又は被解質より鹽基への陽子移行等により比較的不安定な中間錯合物が生ずる事に存する。換言すれば觸媒はかゝる中間錯合物の生成により被解質分子の分解又は變化に要する活性化エネルギーを低下し、之によつて反應の終結を可能ならしめ且つ迅速な變化をもたらしめると考へられる。

尚ほ今後一層究められるべき、觸媒と溶媒の不可分の關係並びに被解質分子の構造と分子物理學とのより密接な關聯は、觸媒反應に於ける同位元素の使用と相俟つて、酸及び鹽基觸媒反應の研究に一段の進歩を約束するものと考へられる。

最後に本紹介に當り、特に酸及び鹽基觸媒作用と中性鹽との關係並びに濃厚酸及び濃厚鹽基による觸媒作用に就ては遺憾乍ら省略した事を附言する。(昭和12年7月)

尚ほ本紹介の起草に際し堀内壽郎博士より玉稿の寄贈を受けた事を感謝すると共に、同氏論文の眞意を充分御紹介出来なかつた事を衷心御詫びする。

文

- 47) Bell R. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **154**, 414 (1935).
- 48) Pedersen K. J., "*Den almindelige Syre- og Basekatalyse*," Copenhagen. 1932.
- 49) Wynne-Jones W. F. K., *Chem. Rev.*, **17**, 115 (1935).
- 50) Hammett & Pfluger, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4079 (1933).

獻 [11]

- 51) Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3698 (1930).
- 52) Colvin, *Trans. Farad. Soc.*, **22**, 241 (1926).
- 53) Gross, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 877 (1936).
- 54) Butler, *J. Chem. Soc.*, 1361 (1936); 330 (1937).
- 55) Lowry T. M., *J. Chem. Soc.*, 2554 (1927).
- 56) Pedersen K. J., *J. Phys. Chem.*, **38**, 596 (1934).
- 57) Watson, Nathan & Laurie, *J. Chem. Phys.*, **3**, 170 (1935).

- 58) Schwab G. M., "Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik" S. 96 (1931).
- 59) Skrabal A., *Monatsh. Chem.*, **63**, 191 (1933).
- 60) Hückel, Neunhöffer, Gercke u. Franck, *Lieb. Ann.*, **477**, 99 (1930).
- 61) Polanyi & Szabo, *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 508 (1934).
- 62) Newling & Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1357 (1936).
- 63) Brönsted u. Volqvarts, *Z. physik. Chem. [A]*, **155**, 211 (1931).
- 64) Brönsted u. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 193 (1927).
- 65) Marlies & La Mer, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1812 (1935).
- 66) La Mer V. K., *Chem. Rev.*, **19**, 363 (1936).
- 67) Bell R. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **143**, 377 (1934).
- 68) Bell, Lidwell & Vaughan-Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1792 (1936).
- 69) Weissberger, *Z. physik. Chem. [A]*, **156**, 321 (1931); **157**, 65 (1931).
- 70) Bell & Burnett, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 355 (1937).
- 71) Skrabal A., *Z. Elektrochem.*, **33**, 340 (1927).
- 72) Moelwyne-Hughes E. A., *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **4**, 204 (1936).
- 73) Frankenburger, "Katalytische Umsetzung" S. 190 (1937).
- 74) Skrabal, Stockmair u. Schreiner, *Z. physik. Chem. [A]*, **169**, 177 (1934).
- 75) Moelwyn-Hughes E. A., "Kinetics of Reactions in Solution" (1933) 253.
- 76) 堀内 & Polanyi, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **2**, 505 (1935).
- 77) Ogg & Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 604 (1935).
- 78) Bell R. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **164**, 414 (1935).
- 79) Hinshelwood C. N., *J. Chem. Soc.*, 1111 (1935).
- 80) Evans, Morgan & Watson, *J. Chem. Soc.*, 1167 (1935).
- 81) Bell R. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **139**, 466 (1933); **148**, 241 (1935).